

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2001-89615(P2001-89615A)	Japan Unexamined Patent Publication 2001- 89615 (P2001-89615A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成13年4月3日(2001. 4. 3)	Heisei 13*April 3 days (2001.4.3)

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成13年4月3日(2001. 4. 3)	Heisei 13*April 3 days (2001.4.3)

Technical

(54)【発明の名称】	POLYETHYLENE RESIN COMPOSITION FOR ROTATIONAL MOLDING AND ROTATIONAL MOLDING BODY WHICH USES ITS COMPOSITION
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
C08L 23/06	C08L 23/06
B29C 41/04	B29C 41/04
C08J 5/00 CES	C08J 5/00 CES
C08L 23/08	C08L 23/08
23/16	23/16
// B29K 23:00	// B29K 23:00
B29L 22:00	B29L 22:00
【FI】	【FI】
C08L 23/06	C08L 23/06
B29C 41/04	B29C 41/04
C08J 5/00 CES	C08J 5/00 CES
C08L 23/08	C08L 23/08
23/16	23/16
B29K 23:00	B29K 23:00
B29L 22:00	B29L 22:00
【請求項の数】	[Number of Claims]

7

7

【出願形態】

[Form of Application]

OL

OL

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

8

8

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2000-194925(P2000-194925)

Japan Patent Application 2000-194925 (P2000-194925)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成12年6月23日(2000. 6. 23)

2000 June 23* (2000.6.23)

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

特願平11-202678

Japan Patent Application Hei 11-202678

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

平成11年7月16日(1999. 7. 16)

1999 July 16* (1999.7.16)

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

日本(JP)

Japan (JP)

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005887

000005887

【氏名又は名称】

[Name]

三井化学株式会社

MITSUI CHEMICALS INC. (DB 69-056-7037)

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

辻 洋一郎

Tsuiji Yoichiro

【住所又は居所】

[Address]

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式
会社内Chiba Prefecture Ichihara City Chikusa Kaigan No. 3 Mitsui
Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) *

【発明者】

【氏名】

田 中 瞳 浩

【住所又は居所】

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

Agents

【代理人】

【識別番号】

100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】

鈴木 俊一郎 (外1名)

Abstract

【要約】

【解決手段】

本発明の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、密度が $0.880\text{--}0.930\text{g/cm}^3$ 、MFRが $0.01\text{--}5\text{g}/10\text{ min}$ であるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、密度が $0.931\text{--}0.974\text{g/cm}^3$ 、MFRが $0.5\text{--}20\text{g}/10\text{ min}$ であるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなり、両成分の重量比((A)/(B))が $10/90\text{--}50/50$ であり、かつ両成分からなるブレンド物の密度が $0.920\text{--}0.960\text{g/cm}^3$ 、MFRが $1\text{--}10\text{g}/10\text{ min}$ である。

成分(A)がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、成分(B)がメタロセン系またはチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体であることが好ましい。

本発明の回転成形体は、上記ポリエチレン樹脂組成物からなる。

【効果】

本発明によれば、回転成形性に優れ、従来のポリエチレン回転成形体よりも、さらに耐衝撃性と耐環境応力亀裂性に優れる回転成形体を調製できる回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体を提供できる。

(72) [Inventor]

[Name]

Tanaka *

[Address]

Chiba Prefecture Ichihara City Chikusa Kaigan No. 3 Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) *

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100081994

[Patent Attorney]

[Name]

Suzuki Shunichiro (1 other)

(57) [Abstract]

[Means to Solve the Problems]

polyethylene resin composition for rotational molding of this invention to become, density ethylene *;alwhere 0.880 - 0.930 g/cm³, MFR are 0.01 - 5 g/10 min -olefin copolymer (A) with, density ethylene homopolymer or ethylene *;al where 0.931 - 0.974 g/cm³, MFR are 0.5 - 20 g/10 min -olefin copolymer containing (B), weight ratio of both components (A) / (B) with10/90 - 50/50, At same time density of blend which consists of both components 0.920 - 0.960 g/cm³, MFR is 1 - 10 g/10 min .

component (A) with copolymer which is manufactured making use of the catalyst for metallocene type olefin polymerization , component (B) it is desirable to be a (co) polymer which is manufactured making use of catalyst for metallocene type or Ziegler olefin polymerization .

rotational molding body of this invention consists of above-mentioned polyethylene resin composition .

[Effect(s)]

According to this invention , it is superior in rotational molding characteristic,furthermore it can offer polyethylene resin composition for rotational molding which can manufacture rotational molding body which is superior in impact resistance and environmental stress crack resistance and the rotational molding body which uses its composition in comparison with conventional polyethylene rotational molding body.

Claims**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

エチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとかなり、密度 (ASTM D 1505) が 0.880~0.930g/cm³ の範囲内にあり、メルトフロー率(MFR;ASTM D 1238,190 deg C、荷重 2.16kg)が 0.01~5g/10 分の範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、

エチレンまたはエチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとかなり、密度 (ASTM D 1505) が 0.931~0.974g/cm³ の範囲内にあり、メルトフロー率(MFR;ASTM D 1238,190 deg C、荷重 2.16kg)が 0.5~20g/10 分の範囲内にあるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる樹脂組成物であり、

該樹脂組成物中におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)との重量比((A)/(B))が 10/90~50/50 であり、かつ、

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とかなるブレンド物の密度 (ASTM D 1505) が 0.920~0.960g/cm³ の範囲内にあり、メルトフロー率(MFR;ASTM D 1238,190 deg C、荷重 2.16kg)が 1~10g/10 分の範囲内にあることを特徴とする回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 2】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 3】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、かつ、前記エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)がチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項 4】**[Claim(s)]****[Claim 1]**

The;al of ethylene and number of carbon atoms 3~20 it consists of -olefin , density (ASTM D 1505) is inside range of 0.880 - 0.930 g/cm ³, ethylene *;al where melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, load 2.16kg) is inside range of 0.01 - 5 g/10 min -olefin copolymer (A) with,

The;al of ethylene or ethylene and number of carbon atoms 3~20 it consists of -olefin ,density (ASTM D 1505) is inside range of 0.931 - 0.974 g/cm ³, ethylene homopolymer or ethylene *;al where melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, load 2.16kg) is inside range of 0.5 - 20 g/10 min -olefin copolymer containing (B), with resin composition which becomes,

ethylene *;al in in said resin composition -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al-olefin copolymer (B) with weight ratio (A) / (B) with 10/90 - 50/50, at sometime,

ethylene *;al -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer density (ASTM D 1505) of blend which consists of (B) is inside range of 0.920 - 0.960 g/cm ³, polyethylene resin composition . for rotational molding which designates that melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, load 2.16kg) is inside range of 1 - 10 g/10 min as feature

[Claim 2]

Aforementioned ethylene *;al -olefin copolymer (A), ethylene homopolymer and ethylene *;al-olefin copolymer (B), polyethylene resin composition . for rotational molding which is stated in Claim 1 which designates that it is a (co) polymer which is manufactured making use of catalyst for metallocene type olefin polymerization as feature

[Claim 3]

Aforementioned ethylene *;al -olefin copolymer (A) with copolymer which is manufactured making use of catalyst for metallocene type olefin polymerization , at same time, aforementioned ethylene homopolymer and ethylene *;al -olefin copolymer (B) polyethylene resin composition . for rotational molding which is stated in Claim 1 which designates that it is a (co) polymer which is manufactured making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization as feature

[Claim 4]

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が、チーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体であることを特徴とする請求項1に記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項5】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)がチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、かつ、前記エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体であることを特徴とする請求項1に記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項6】

30メッシュ以下の粒径を有することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物からなることを特徴とする回転成形体。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体に関し、さらに詳しくは、中空成形品、複雑な成形品等たとえば貯水タンクの製造に適したポリエチレン樹脂組成物、特に耐衝撃性と耐環境応力亀裂性(ESCR)に優れる回転成形体の調製が可能な回転成形用ポリエチレン樹脂組成物、およびその組成物を用いた回転成形体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

從来より回転成形法を用いてタンク、容器、日用品、家具、園芸用品、アウトドア用品等の製品が生産されている。

これらの生産で使用される素材としては、機械的強度特性、特に耐衝撃性と耐環境応力亀裂性(ESCR)に優れていることが要求されている。

Aforementioned ethylene *;al -olefin copolymer (A), ethylene homopolymer and ethylene *;al-olefin copolymer (B), polyethylene resin composition . for rotational molding which is stated in Claim 1 which designates that it is a (co) polymer which is manufactured makinguse of catalyst for Ziegler olefin polymerization as feature

[Claim 5]

Aforementioned ethylene *;al -olefin copolymer (A) with copolymer which ismanufactured making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization , at sametime, aforementioned ethylene homopolymer and ethylene *;al-olefin copolymer (B) the polyethylene resin composition . for rotational molding which is stated in Claim 1 which designates thatit is a (co) polymer which is manufactured making use of catalyst for the metallocene type olefin polymerization as feature

[Claim 6]

polyethylene resin composition . for rotational molding which is stated in any of Claim 1 ~5 which designates that it possesses particle diameter of 30 mesh or less as feature

[Claim 7]

rotational molding body which designates that it consists of polyethylene resin composition for the rotational molding which is stated in any of Claim 1 ~6 as feature.

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】

this invention regards polyethylene resin composition for rotational molding and rotational molding body whichuses its composition , furthermore details regard polyethylene resin composition , for rotational molding where polyethylene resin composition , especially are impact resistance and manufacturing is suited forproduction of for example water storage tank such as hollow molded article , complex molded article of rotational molding body which which issuperior in environmental stress crack resistance (ESCR) possible and rotational molding body which uses its composition .

【0002】

【Prior Art】

From until recently tank , canister , daily necessities , furniture , horticulture goods , outdoor goods or other product is produced making use of rotational molding method.

mechanical strength characteristic , especially impact resistance and being superior in environmental stress crack resistance (ESCR) arerequired as material which is used with these productions

このような要求に応える回転成形用の素材として、主にポリエチレン樹脂が使用されてきた。

[0003]

しかしながら、ポリエチレン樹脂から回転成形して得られた製品は、耐衝撃性、剛性および耐環境応力亀裂性のいずれか一つないしこつの物性に優れているものの、すべての物性に優れるポリエチレン樹脂は少なく、より一層の物性バランスに優れた製品が求められていた。

[0004]

本願出願人に係る特開平 9-194537 号公報には、密度が $0.920\sim0.955\text{g}/\text{cm}^3$ であり、溶融指数(MFR)が $1\sim20\text{g}/10\text{ min}$ であり、かつ、分子量分布(M_w/M_n)が $2\sim3$ であるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体からなり、粒径が 30 メッシュ以下である回転成形用樹脂が記載されている。

この樹脂から成形された回転成形体は、特に耐衝撃性、剛性および耐環境ストレスクラック性(ESCR)のバランスに優れ、実用上全く問題はない。

[0005]

しかしながら、この樹脂から成形された回転成形体に比し、耐衝撃性および耐環境応力亀裂性(ESCR)が更に優れる回転成形体を提供できるような回転成形用ポリエチレン樹脂が望まれている。

[0006]

そこで、本願発明者らは、その要求に応えるために鋭意研究し、エチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとからなり、密度(ASTM D 1505)が $0.880\sim0.930\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内にあり、メルトフロー率(ASTM D 1238,190 deg C, 荷重 2.16kg)が $0.01\sim5\text{g}/10\text{ min}$ の範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、エチレンまたはエチレンと炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとからなり、密度が $0.931\sim0.974\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内にあり、メルトフロー率が $0.5\sim20\text{g}/10\text{ min}$ の範囲内にあるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを特定の重量比で含有しており、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とからなるブレンド物の密度が $0.920\sim0.960\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内にあり、メルトフロー率が $1\sim10\text{g}/10\text{ min}$ の範囲内にある樹脂組成物を用いて回転成形することにより、耐衝撃性および耐環境応力亀裂性に優れるポリエチレン

these productions.

polyethylene resin was used mainly as material for rotational molding which answers to request a this way.

[0003]

But, rotational molding doing from polyethylene resin , product which as for product which it acquires, although it is superior in any one of impact resistance , stiffness and environmental stress crack resistance or property of two , as for polyethylene resin which is superior in all property is little, is superior in property balance of the further was sought.

[0004]

In Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-194537 disclosure which relates to this applicant , density with $0.920 - 0.955 \text{ g/cm}^{³}$, melt index (MFR) with $1 - 20 \text{ g/10 min}$, at same time, molecular weight distribution (M_w/M_n) $2 - 3$ ethylene *;al which is consists of -olefin random copolymer , resin for the rotational molding where particle diameter is 30 mesh or less is stated.

rotational molding body which formed from this resin is superior in balance of especially impact resistance , stiffness and resistance environment stress cracking behavior (ESCR), in regard to utility completely is not a problem .

[0005]

But, it compares to rotational molding body which formed from this resin , the impact resistance and environmental stress crack resistance (ESCR) are desired furthermore polyethylene resin for rotational molding which can offer rotational molding body which is superior.

[0006]

Then, inventor of this application and others diligent research does in order to answer to therequest, the;al of ethylene and number of carbon atoms 3~20 consists of -olefin , the density (ASTM D 1505) is inside range of $0.880 - 0.930 \text{ g/cm}^{³}$, ethylene *;al where melt flow rate (ASTM D 1238, 190 deg C, load 2.16kg) is inside range of $0.01 - 5 \text{ g/10 min}$ -olefin copolymer (A) with, the;al of ethylene or ethylene and number of carbon atoms 3~20 it consists of -olefin , density is inside range of $0.931 - 0.974 \text{ g/cm}^{³}$, ethylene homopolymer or ethylene *;al where melt flow rate is inside range of $0.5 - 20 \text{ g/10 min}$ -olefin copolymer containing (B) with specific weight ratio , it becomes, ethylene *;al-olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer density of blend which consists of (B) is inside range of $0.920 - 0.960 \text{ g/cm}^{³}$, You discovered fact that polyethylene rotational molding body which is superior in the impact resistance and environmental stress crack resistance by rotational molding doing making use of resin composition

回転成形体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、従来のポリエチレン回転成形体よりも、さらに耐衝撃性と耐環境応力亀裂性(ESCR)に優れる回転成形体の調製が可能な回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなり、密度(ASTM D 1505)が0.880~0.930g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート(MFR;ASTM D 1238,190 deg C、荷重2.16kg)が0.01~5g/10分の範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、エチレンまたはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなり、密度(ASTM D 1505)が0.931~0.974g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート(MFR;ASTM D 1238,190 deg C、荷重2.16kg)が0.5~20g/10分の範囲内にあるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる樹脂組成物であり、該樹脂組成物中におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)との重量比((A)/(B))が10/90~50/50であり、かつ、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とからなるブレンド物の密度(ASTM D 1505)が0.920~0.960g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート(MFR;ASTM D 1238,190 deg C、荷重2.16kg)が1~10g/10分の範囲内にあることを特徴としている。

【0009】

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の調製の際に用いられるオレフィン重合用触媒により、次の4つの態様に分けられる。

(1)前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、およびエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が、メタロセン系オレフィ

which has melt flow rate inside range of 1 - 10 g/10 min , is acquired, this invention reached to completion.

【0007】

【Objective】

this invention furthermore has designated that polyethylene resin composition for rotational molding whose manufacturing rotational molding body which is superior in impact resistance and environmental stress crack resistance (ESCR) is possible and rotational molding body which uses its composition are offered as objective in comparison with conventional polyethylene rotational molding body.

【0008】

【Gist of Invention】

polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention the;al of ethylene and number of carbon atoms 3~20 consists of -olefin , density (ASTM D 1505) is inside range of 0.880 - 0.930 g/cm ³, ethylene *;al where melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, load 2.16kg) is inside range of 0.01 - 5 g/10 min -olefin copolymer (A) with, the;al of ethylene or ethylene and number of carbon atoms 3~20 it consists of -olefin , density (ASTM D 1505) is inside range of 0.931- 0.974 g/cm ³, ethylene homopolymer or ethylene *;al where melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, load 2.16kg) is inside range of 0.5 - 20 g/10 min -olefin copolymer containing (B), with resin composition which becomes, the ethylene *;al in in said resin composition -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer (B) with weight ratio (A) / (B) with 10/90 - 50/50, at same time, ethylene *;al -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer density (ASTM D 1505) of blend which consists of (B) is inside range of 0.920 - 0.960 g/cm ³, it designates that melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, load 2.16kg) is inside range of 1 - 10 g/10 min as feature.

【0009】

As for polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention , the ethylene *;al -olefin copolymer (A), ethylene homopolymer and ethylene *;al -olefin copolymer it is divided into embodiment of following 4 by catalyst for olefin polymerization which is used case of manufacturing (B).

(1) aforementioned ethylene *;al -olefin copolymer (A), and ethylene homopolymer or ethylene *;al-olefin copolymer (B), resin composition . which is a (co) polymer which is

ン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体である樹脂組成物。

(2)前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、かつ、前記エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)がチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体である樹脂組成物。

(3)前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が、チーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体である樹脂組成物。

(4)前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)がチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、かつ、前記エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体である樹脂組成物。

【0010】

これらの樹脂組成物(1)~(4)の中でも、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、メタロセン系もしくはチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる樹脂組成物(1)、(2)が好ましい。

特に、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、チーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる組成物が好ましい。

【0011】

本発明に係る回転成形体は、上記の、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物からなることを特徴としている。

【0012】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体について具体的に説明する。

manufacturedmaking use of catalyst for metallocene type olefin polymerization

(2) aforementioned ethylene *;al -olefin copolymer (A) with copolymer which ismanufactured making use of catalyst for metallocene type olefin polymerization , at same time, aforementioned ethylene homopolymer and ethylene *;al -olefin copolymer (B) resin composition . which is a (co) polymer which is manufactured making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization

(3) aforementioned ethylene *;al -olefin copolymer (A), ethylene homopolymer and ethylene *;al-olefin copolymer (B), resin composition . which is a (co) polymer which is manufacturedmaking use of catalyst for Ziegler olefin polymerization

(4) aforementioned ethylene *;al -olefin copolymer (A) with copolymer which ismanufactured making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization , at sametime, aforementioned ethylene homopolymer and ethylene *;al -olefin copolymer (B) the resin composition . which is a (co) polymer which is manufactured making use of the catalyst for metallocene type olefin polymerization

【0010】

These resin composition (1) -, ethylene homopolymer or ethylene *;al which is manufactured the ethylene *;al which is manufactured making use of catalyst for metallocene type olefin polymerization -olefin copolymer (A) with, making use of metallocene type or catalyst for Ziegler olefin polymerization -olefin copolymer containing (B), resin composition which becomes (1), (2) isdesirable even in (4).

Especially, ethylene homopolymer or ethylene *;al which is manufactured ethylene *;alwhich is manufactured making use of catalyst for metallocene type olefin polymerization -olefin copolymer (A) with, making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization -olefin copolymer containing(B), composition which becomes is desirable.

【0011】

rotational molding body which relates to this invention has designated that itconsists of polyethylene resin composition for rotational molding which relates to theabove-mentioned, this invention as feature.

【0012】

【Embodiment of the Invention】

You explain concretely below, concerning polyethylene resin composition for rotational molding whichrelates to this invention and rotational molding body which uses its composition .

【0013】

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、この共重合体(A)と密度を異にするエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなり、かつ、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とからなる樹脂組成物の密度とメルトフローレートが特定の範囲にある。

【0014】

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体であり、密度(ASTM D 1505)が0.880~0.930g/cm³、好ましくは0.885~0.925g/cm³、さらに好ましくは0.890~0.920g/cm³であり、メルトフローレート(MFR;ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg荷重)が0.01~5g/10分、好ましくは0.05~4.5g/10分、さらに好ましくは0.1~4.0g/10分である。

【0015】

上記の炭素原子数が3~20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテノン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、エチル-1-ペンテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、ジメチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、メチルエチル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、プロピル-1-ペンテン、1-デセン、メチル-1-ノネン、ジメチル-1-オクテン、トリメチル-1-ヘプテン、エチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、ジエチル-1-ヘキセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセンなどが挙げられる。

【0016】

これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明で好ましく用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体である。

【0017】

[0013]

polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention becomes, the ethylene *;al -olefin copolymer (A) with, this copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al whichdiffers density -olefin copolymer containing (B), at same time, the ethylene *;al -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer density and the melt flow rate of resin composition which consists of (B) is a specific range.

[0014]

ethylene *;al -olefin copolymer ethylene *;al which is used with (A) this invention -olefin copolymer as for (A), the;al of ethylene and number of carbon atoms 3~20 -olefin with copolymer , density (ASTM D 1505) 0.880 - 0.930 g/cm ³, preferably 0.885~0.925g/cm ³, furthermore with the preferably 0.890~0.920g/cm ³, melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg load) 0.01 - 5 g/10 min , preferably 0.05~4.5g/10 min , furthermore is preferably 0.1 ~4.0g/10 min .

[0015]

Above-mentioned number of carbon atoms concretely, you can list propylene , 1- butene , 1- pentene , 2- methyl -1- butene , 3- methyl -1- butene , 1- hexene , 3- methyl -1- pentene , 4- methyl -1- pentene , 3, 3- dimethyl -1- butene , 1- heptene , methyl -1- hexene , dimethyl -1- pentene , trimethyl -1- butene , ethyl -1- pentene , 1- octene , methyl -1- pentene , dimethyl -1- hexene , trimethyl -1- pentene , ethyl -1- hexene , methylethyl -1- pentene , diethyl -1- butene , propyl -1- pentene , 1- decene , methyl -1- nonene , dimethyl -1- octene , trimethyl -1- heptene , ethyl -1- octene , methylethyl -1- heptene , diethyl -1- hexene , 1- dodecene , 1- hexadodecene etc;al 3- 20 as -olefin .

[0016]

With alone , or 2 kinds or more combining, you can use these;al -olefin .

ethylene *;al which is used desirably with this invention -olefin copolymer (A) is ethylene *1- butene copolymer , ethylene *1- pentene copolymer , ethylene *1- hexene copolymer , ethylene *4- methyl -1- pentene copolymer , ethylene *1- octene copolymer .

[0017]

上記のような物性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、従来公知のチーグラー系またはメタロセン系オレフィン重合用触媒、好ましくはメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合して調製することができる。

【0018】

エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)

本発明で用いられるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、エチレンのみからなる重合体またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体であり、密度(ASTM D 1505)が0.931~0.974g/cm³、好ましくは0.935~0.970g/cm³、さらに好ましくは0.938~0.968g/cm³であり、メルトフローレート(MFR;ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg荷重)が0.5~20g/10分、好ましくは1.0~19g/10分、さらに好ましくは1.5~18g/10分である。

【0019】

上記の炭素原子数が3~20の α -オレフィンの具体例としては、上述したエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を構成する炭素原子数3~20の α -オレフィンと同じ具体例を挙げることができる。

炭素原子数3~20の α -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0020】

本発明で好ましく用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体である。

【0021】

上記のような物性を有するエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、従来公知のチーグラー系またはメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単独重合、またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合して調製することができる。

【0022】

本発明において、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)としてメタロセン系オレフィン重合用触

As description above ethylene *;al which possesses property -olefin copolymer in Ziegler system of prior public knowledge or under existing of catalyst for catalyst , preferably metallocene type olefin polymerization , the;al of ethylene and number of carbon atoms 3~20 copolymerizing -olefin ,it can manufacture (A).

[0018]

ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer (B)

ethylene homopolymer or ethylene *;al which is used with this invention -olefin copolymer as for the(B), the;al of polymer or ethylene and number of carbon atoms 3~20 which consist of only ethylene -olefin with copolymer , density (ASTM D 1505) 0.931 - 0.974 g/cm ³, preferably 0.935~0.970g/cm ³, furthermore with preferably 0.938~0.968g/cm ³, melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg load) 0.5 - 20 g/10 min , preferably 1.0~19g/10 min , furthermore is preferably 1.5~18g/10 min .

[0019]

Above-mentioned number of carbon atoms ethylene *;al which description above isdone -olefin copolymer the;al of number of carbon atoms 3~20 which (A) configuration is done -olefin can list same embodiment ;al 3 - 20 -olefin as embodiment .

The;al of number of carbon atoms 3~20 with 1 kind alone , or 2 kinds or more combining, you can use-olefin .

[0020]

ethylene *;al which is used desirably with this invention -olefin copolymer (B) is ethylene *1- butene copolymer , ethylene *1- pentene copolymer , ethylene *1- hexene copolymer , ethylene *4- methyl -1- pentene copolymer , ethylene *1- octene copolymer .

[0021]

As description above ethylene homopolymer or ethylene *;al which possesses property -olefin copolymer (B), in Ziegler system of prior public knowledge or under existing of the catalyst for metallocene type olefin polymerization , the;al of homopolymerization , or ethylene and number of carbon atoms 3~20 copolymerizing -olefin , can manufacture ethylene .

[0022]

Regarding to this invention, ethylene *;al -olefin copolymer (A) as when ethylene *;alwhich is manufactured making use

媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いる場合には、エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)としてメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることができるし、また、チーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることもできる。

【0023】

また、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)としてチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いる場合には、エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)としてチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体が用いられる。

【0024】

上記の中では、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と成分(B)としてチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体との組み合わせが好ましい。

【0025】

回転成形用ポリエチレン樹脂組成物

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる。

【0026】

この樹脂組成物中におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)との重量比((A)/(B))は、10/90~50/50、好ましくは15/85~45/55、さらに好ましくは20/80~40/60である。

【0027】

また、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とからなるブレンド物の密度(ASTM D 1505)が0.920~0.960g/cm³、好ましくは0.922~0.958g/cm³、さらに好ましくは

of catalyst for metallocene type olefin polymerization it uses-olefin copolymer, ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer (B) as ethylene homopolymer or ethylene *;al whichis manufactured making use of catalyst for metallocene type olefin polymerization you can use-olefin copolymer and, in addition, ethylene homopolymer or ethylene *;al which is manufactured making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization -olefin copolymer also it is possible to use.

[0023]

In addition, ethylene *;al -olefin copolymer (A) as when ethylene *;al which ismanufactured making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization it uses-olefin copolymer, ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer (B) as ethylene homopolymer or ethylene *;al whichis manufactured making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization it can use-olefin copolymer .

[0024]

In description above, ethylene *;al which is manufactured making use of catalyst for metallocene type olefin polymerization -olefin copolymer (A) with component (B) as combinationwith ethylene homopolymer which is manufactured making use of catalyst for the Ziegler olefin polymerization is desirable.

[0025]

polyethylene resin composition for rotational molding polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention becomes, theabove-mentioned ethylene *;al -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer containing (B).

[0026]

ethylene *;al in in this resin composition -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al-olefin copolymer (B) with weight ratio (A) / (B), 10/90 - 50/50, preferably 15/85~45/55, furthermore is preferably 20/80~40/60.

[0027]

In addition, polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention the ethylene *;al -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer density (ASTM D 1505) of blend which consists of (B) 0.920 - 0.960 g/cm³, ³, preferably 0.922~0.958g/cm³³,

0.925~ 0.955g/cm³、特に好ましくは 0.930~ 0.955g/cm³ の範囲内にあり、メルトフローレート (MFR;ASTM D 1238,190 deg C、荷重 2.16kg)が 1~10g/10 分、好ましくは 1.5~9g/10 分、さらに好ましくは 2.0~8g/10 分の範囲内にある。

この樹脂組成物の密度が上記範囲内にあると、剛性と機械強度に優れた回転成形体が得られる。

また、この樹脂組成物のメルトフローレートが上記範囲内にあると、回転成形性が良好で、外観に優れるポリエチレン回転成形体が得られる。

【0028】

回転成形用ポリエチレン樹脂組成物の調製本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、上述したように、エチレン・α-オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・α-オレフィン共重合体(B)とを含有している。

【0029】

このポリエチレン樹脂組成物中に、有機または無機充填剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、発泡剤、着色剤、離形剤、耐候安定剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0030】

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、パウダーでも、ペレットでもよく、回転成形に使用する際にパウダーであればよい。

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物がペレットである場合には、回転成形の使用時に、このペレットを粉碎してパウダーにする。

【0031】

本発明で用いられるポリエチレン樹脂組成物のパウダーの粒径は、30 メッシュ以下、好ましくは 40~100 メッシュであることが望ましい。

粒径が上記範囲内にあるパウダーを用いると、回転成形性が良好で、外観に優れる回転成形体が得られる。

【0032】

furthermore is inside range of preferably 0.925~ 0.955g/cm ³, particularly preferably 0.930~ 0.955g/cm ³, melt flow rate (MFR ;ASTM D 1238, 190 deg C, load 2.16kg) 1 - 10 g/10 min , preferably 1.5~9g/10 min , furthermore is inside range of preferably 2.0~8g/10 min .

When density of this resin composition is inside above-mentioned range, rotational molding body which is superior in stiffness and mechanical strength is acquired.

In addition, when melt flow rate of this resin composition is inside above-mentioned range, rotational molding characteristic being satisfactory, polyethylene rotational molding body which is superior in external appearance is acquired.

【0028】

polyethylene resin composition for rotational molding which relates to pitch bookbinding invention of polyethylene resin composition for rotational molding , above-mentioned way, ethylene *;al -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer contains (B).

【0029】

In this polyethylene resin composition , organic or inorganic filler , antioxidant , heat resistant stabilizer , ultraviolet absorber , flame retardant , antistatic agent , lubricant , blowing agent , colorant , mold release agent , antiweathering stabilizer or other additive , can be combined in range which does not impair objective of this invention .

【0030】

polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention , with powder and is good with pellet , when using for rotational molding , if powder should have been.

When polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention is pellet , when using rotational molding , powder fragment doing this pellet , it makes powder .

【0031】

As for particle diameter of powder of polyethylene resin composition which is used with this invention , it is desirable to be 30 mesh or less , preferably 40~100mesh .

When powder which has particle diameter inside above-mentioned range is used, rotational molding characteristic being satisfactory, rotational molding body which is superior in external appearance is acquired.

【0032】

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、従来公知の方法、たとえばエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)、および任意に上記のような添加剤を、従来公知の混練装置たとえば押出機、バンバリー・ミキサー、ニーダー、ヘンシェルミキサーなどを用いて溶融混練した後、冷凍粉碎、機械粉碎等の手段によってパウダー化することにより得ることができる。

【0033】

また、メタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を調製する工程と、メタロセン系またはチーグラー系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単独重合またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を調製する工程とを連続的に行ない、次いで、得られた樹脂組成物を冷凍粉碎、機械粉碎等の手段によってパウダー化することにより、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物を得ることができる。

また、このパウダー化を行なう前に、樹脂組成物と添加剤とを混練装置で溶融混練してもよい。

【0034】

同様に、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)がともにチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製される場合には、チーグラー系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を調製する工程と、チーグラー系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単独重合またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を調製する工程とを連続的に行ない、次いで、得られた樹脂組成物を冷凍粉碎、機械粉碎等の手段によってパウダー化することにより、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物を得ることができる。

また、このパウダー化を行なう前に、樹脂組成物と添加剤とを混練装置で溶融混練してもよい。

【0035】

As for polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention , method of prior public knowledge . for example ethylene *;al -olefin copolymer (A), it can acquire ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer (B), and in option melt mixing after doing, to powder by convertingwith freeze grinding , mechanical milling or other means as description above additive , making use of kneading device for example extruder , Banbury mixer , kneader , Henschel mixer etc of prior public knowledge .

[0033]

In addition, under existing of catalyst for metallocene type olefin polymerization , the;al of the ethylene and number of carbon atoms 3~20 copolymerizing -olefin , ethylene *;al -olefin copolymer underexisting of catalyst for step. metallocene type or Ziegler olefin polymerization which manufactures(A), ethylene the;al of homopolymerization or ethylene and number of carbon atoms 3~20 copolymerizing -olefin , ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer it does step which manufactures (B) in continuous , it can acquire polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention resin composition which next, it acquiresto powder by converting with freeze grinding , mechanical milling or other means .

In addition, before converting this powder , melt mixing it is possible to do resin composition and additive with kneading device .

[0034]

When in same way, ethylene *;al -olefin copolymer (A) with ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer (B) it is manufactured making use of catalyst for Ziegler olefin polymerization together, under existing of catalyst for Ziegler olefin polymerization , the;al of ethylene and number of carbon atoms 3~20 copolymerizing -olefin , the ethylene *;al -olefin copolymer under existing of catalyst for step. Ziegler olefin polymerization whichmanufactures (A), ethylene the;al of homopolymerization or ethylene and number of carbon atoms 3~20 copolymerizing -olefin , ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer it does step which manufactures (B) in continuous , it can acquire polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention resin composition which next, it acquiresto powder by converting with freeze grinding , mechanical milling or other means .

In addition, before converting this powder , melt mixing it is possible to do resin composition and additive with kneading device .

[0035]

また、チーグラー系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を調製する工程と、メタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単独重合またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を調製する工程とを連続的に行ない、次いで、得られた樹脂組成物を冷凍粉碎、機械粉碎等の手段によってパウダー化することにより、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物を得ることができる。

また、このパウダー化を行なう前に、樹脂組成物と添加剤とを混練装置で溶融混練してもよい。

【0036】

回転成形体

本発明に係る回転成形体は、上述した本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物から回転成形法により製造される。

この回転成形に際して用いられるポリエチレン樹脂組成物の形態は、上述したようにパウダーである。

【0037】

本発明に係る回転成形体は、従来公知の方法で調製することができる。

具体的には、一軸または直交する二軸の周りに回転する金型、揺動回転する金型等の中に、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物のパウダーを入れ、密閉状態で金型の内部表面に付着、融着させ、次いで、金型を冷却して金型内表面に形成された成形体を取り出すことにより、本発明に係る回転成形体を得ることができる。

【0038】

なお、上記金型の内面に、シボ模様が形成されていてもよいし、また形成されていなくてもよい。

【0039】

【発明の効果】

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、2種類の特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体、または特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体とエチレン単独重合体を含有する

In addition, under existing of catalyst for Ziegler olefin polymerization , the;alsof ethylene and number of carbon atoms 3~20 copolymerizing -olefin , ethylene *;al -olefin copolymer under existing of catalyst for step. metallocene type olefin polymerization which manufactures (A),ethylene the;al of homopolymerization or ethylene and number of carbon atoms 3~20 copolymerizing -olefin , ethylene homopolymer or ethylene *;al -olefin copolymer to do step which manufacutes (B) in continuous , next, polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention resin composition which itacquires to powder by converting with freeze grinding , mechanical milling or other means , can be acquired.

In addition, before converting this powder , melt mixing it is possible to do resin composition and additive with kneading device .

[0036]

rotational molding body

rotational molding body which relates to this invention is produced from polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention which description aboveis done by rotational molding method.

form of polyethylene resin composition which is used in case of this rotational molding , theabove-mentioned way is powder .

[0037]

It can manufacture rotational molding body which relates to this invention , with the method of prior public knowledge .

Concretely, single screw or turns to surroundings of twin screw which crossesin mold or other which mold , shakes turns, inserting powder of the polyethylene resin composition for rotational molding , which relates to this invention with sealed state depositand melt adhesion doing in inside surface of mold , next, cooling mold in removing molded article which was formed to mold inner surface depending, rotational molding body which relates to this invention can be acquired.

[0038]

Furthermore, embossed pattern may be formed by interior surface of theabove-mentioned mold , it is not necessary and, in addition to beformed.

[0039]

[Effects of the Invention]

Because polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention , when thespecific ethylene *;al of 2 kinds -olefin copolymer , or specific ethylene *;al -olefin copolymer and ethylene homopolymer is

と同時に、両(共)重合体からなるブレンド物の密度とメルトフローレートが特定の範囲にあるので、回転成形性に優れ、従来のポリエチレン回転成形体よりも、さらに耐衝撃性と耐環境応力亀裂性(ESCR)に優れる回転成形体を提供することができる。

【0040】

本発明に係る回転成形体は、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物から形成されているので、従来のポリエチレン回転成形体よりも、さらに耐衝撃性と耐環境応力亀裂性(ESCR)に優れている。

【0041】

したがって、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、中空製品や複雑な形状の製品を製造するのに適しており、大型あるいは小型のタンク(たとえば貯水タンク)、容器、ボール、園芸用品、家具、機械部品、異型断面をもつ中空体、アウトドア用品等の製造の適している。

【0042】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【0043】

なお、実施例、比較例で用いたエチレン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン単独重合体は次の通りである。

単段重合により調製したエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体

(1) エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))触媒:ジルコニウムを含むメタロセン系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505):0.905g/cm³

MFR(ASTM D 1238,190 deg C, 2.16kg 荷重):1g/10 分

(2) エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(2))触媒:ジルコニウムを含むメタロセン系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505):0.905g/cm³

contained, simultaneously, density and melt flow rate of blend which consists of both (co) polymer is a specific range, to besuperior in rotational molding characteristic, in comparison with conventional polyethylene rotational molding body, Furthermore rotational molding body which is superior in impact resistance and the environmental stress crack resistance (ESCR) can be offered.

[0040]

Because rotational molding body which relates to this invention is formed from the polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention , furthermore it issuperior in impact resistance and environmental stress crack resistance (ESCR) in comparison with conventional polyethylene rotational molding body.

[0041]

Therefore, polyethylene resin composition for rotational molding which relates to this invention issuitable in order to produce product of hollow product and complex form , the tank of large type or miniature (for example water storage tank), hollow body , outdoor goods or other production which has the canister , ball , horticulture goods , furniture , mechanical part , modified cross-section suitable is.

[0042]

[Working Example(s)]

Below, this invention is explained with Working Example , but this invention is notsomething which is limited by these Working Example .

[0043]

Furthermore, ethylene *;al which is used with Working Example , Comparative Example -olefin copolymer and the ethylene homopolymer is as follows.

ethylene homopolymer or ethylene *;al which is manufactured with single-step polymerization -olefin copolymer

catalyst for metallocene type olefin polymerization which includes M-PE (1) catalyst :zirconium (1) ethylene *1- hexene copolymer

density (ASTM D 1505): 0.905 g/cm ³

MFR (ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg load): 1 g/10 min

catalyst for metallocene type olefin polymerization which includes M-PE (2) catalyst :zirconium (2) ethylene *1- hexene copolymer

density (ASTM D 1505): 0.905 g/cm ³

MFR(ASTM D 1238,190 deg C 、 2.16kg 荷重):4g/10 分 MFR (ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg load): 4 g/10 min

(3) エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))触媒:チーグラー系オレフィン重合用触媒

catalyst for Z-PE (1) catalyst :Ziegler olefin polymerization (3) ethylene *1- butene copolymer

密度(ASTM D 1505) :0. 957g/cm³

density (ASTM D 1505) : 0.957 g/cm³;

MFR(ASTM D 1238,190 deg C 、 2.16kg 荷重):8.3g/10 分 MFR (ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg load): 8.3 g/10 min

(4) エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(2))触媒:チーグラー系オレフィン重合用触媒

catalyst for Z-PE (2) catalyst :Ziegler olefin polymerization (4) ethylene-propylene copolymer

密度(ASTM D 1505) :0. 966g/cm³

density (ASTM D 1505) : 0.966 g/cm³;

g/10分

g/10 min

(5) エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(3))触媒:チーグラー系オレフィン重合用触媒

catalyst for Z-PE (3) catalyst :Ziegler olefin polymerization (5) ethylene-propylene copolymer

密度(ASTM D 1505) :0. 970g/cm³

density (ASTM D 1505) : 0.970 g/cm³;

10分

10 min

(6) エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(4))触媒:チーグラー系オレフィン重合用触媒

catalyst for Z-PE (4) catalyst :Ziegler olefin polymerization (6) ethylene-propylene copolymer

密度(ASTM D 1505) :0. 965g/cm³

density (ASTM D 1505) : 0.965 g/cm³;

10分

10 min
(7) エチレン単独重合体(Z-PE(5))
Z-PE (5)(7) ethylene homopolymer
触媒:チーグラー系オレフィン重合用触媒
catalyst for catalyst :Ziegler olefin polymerization
密度(ASTM D 1505):0. 968g/cm ³
density (ASTM D 1505): 0.968 g/cm³;

/10 分	/ 10 min
(8) エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体 (Z-PE(6))	Z-PE (6)(8) ethylene *4- methyl -1- pentene copolymer

触媒:チーグラー系オレフィン重合用触媒
catalyst for catalyst :Ziegler olefin polymerization
密度 (ASTM D 1505) :0. 944g/cm ³
density (ASTM D 1505) : 0.944 g/cm³;

/10 分	/ 10 min
【0044】	[0044]

【実施例 1】

上記のエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))30重量部と上記エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70重量部とを、40mmφ一軸押出機を用いて200deg Cで溶融混練し、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

【0045】

次いで、この組成物を冷凍粉碎し、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、このパウダーを円筒容器状の金型に入れ、金型温度270deg C、成形時間(加熱8分、スムージング2分、冷却5分)の条件で回転成形し、肉厚3mmの成形体(円筒容器)を得た。

【0046】

得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイソット衝撃試験および環境応力亀裂試験を下記の方法に従って行なった。

/ 10 min

Z-PE (6)(8) ethylene *4- methyl -1- pentene copolymer

/ 10 min

[0044]

[Working Example 1]

melt mixing it did with 200 deg C Z-PE (1) 70 parts by weight , making use of 40 mm diameter single screw extruder , manufactured polyethylene resin composition . M-PE (1) 30 parts by weight and above-mentioned ethylene *1- butene copolymer Above-mentioned ethylene *1- hexene copolymer

[0045]

Next, freeze grinding it did this composition , it manufactured powder which possesses particle diameter of 30 mesh or less , inserted this powder in mold of cylindrical vessel condition , rotational molding did with condition of mold temperature 270 deg C, molding time (Heating 8 min , smoothing 2 min , cooling 5 min),acquired molded article (cylindrical vessel) of thickness 3mm .

[0046]

You took test piece from molded article which it acquires, followed tensile test , Olsen stiffness test, Izod impact test and environment stress cracking test to below-mentioned method and did.

その結果を第1表に示す。

Result is shown in Table 1.

試験方法	
test method	
(1)引張試験	
(1) tensile test	
度 50mm/分の条件で行ない、降伏点応力、破断点抗張力および破断点伸びを測定した。	It did with condition of degree 50 mm/min , measured yield point stress , breakpoint tensile strength and elongation at break .
(2)オルゼン剛性試験	(2) Olsen stiffness test
オルゼン剛性試験は、ASTM D-747に準拠して行なった。	It tested Olsen stiffness , conforming to ASTM D-747.
(3)アイゾット衝撃試験	(3) Izod impact test
アイゾット衝撃試験は、JIS K-7110に準拠し、ノッチ付きの条件下で、-20 deg Cで行なった。	Izod impact test conformed to JIS K-7110, under condition of notched , - didwith 20 deg C.
(4)環境応力亀裂試験	(4) environment stress cracking test
環境応力亀裂試験は、ASTM D-1698に準拠し、10%アンタロックス(CO-630)溶液を用い、50 deg Cで行なった。	environment stress cracking test conformed to ASTM D-1698, did with 50 deg C makinguse of 10% [antarokkusu] (CO-630) solution .
サンプル厚みは3mmのものを用いた。	sample thickness used those of 3 mm .
第1表中の数値は、50%破壊時間(hr)を示す。	numerical value in Table 1 shows 50% breakdown time (hr).
【0047】	[0047]
【実施例2】	[Working Example 2]
実施例1において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))を40重量部用い、かつ、エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70重量部の代わりに、上記エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(2))を60重量部用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。	60 parts by weight other than using Z-PE (2), polyethylene resin composition was manufactured tosimilar to Working Example 1. Z-PE (1) in place of 70 parts by weight , above-mentioned ethylene-propylene copolymer 40 parts by weight to use M-PE (1), at same time, ethylene *1- butene copolymer In Working Example 1, ethylene *1- hexene copolymer
【0048】	[0048]
以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。	Below, making use of this polyethylene resin composition , to similar to Working Example 1, powder which possesses particle diameter of 30 mesh or less was manufactured, rotational molding wasdone, molded article was acquired.
得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。	You took test piece from molded article which it acquires, followed tensile test , Olsen stiffness test, Izod impact test and environment stress cracking test to above-mentioned method and did.
その結果を第1表に示す。	Result is shown in Table 1 .

【0049】

【実施例 3】

実施例 1において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))を 45 重量部用い、かつ、エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70 重量部の代わりに、上記エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(3))を 55 重量部用いた以外は、実施例 1と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

【0050】

以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例 1と同様にして、30 メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。

得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。

その結果を第 1 表に示す。

【0051】

【実施例 4】

実施例 1において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))30 重量部の代わりに、上記エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(2))を 30 重量部用い、かつ、エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70 重量部の代わりに、上記エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(4))を 70 重量部用いた以外は、実施例 1と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

【0052】

以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例 1と同様にして、30 メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。

得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。

その結果を第 1 表に示す。

【0053】

【実施例 5】

実施例 1において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))を 25 重量部用い、かつ、エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70 重量部の代わりに、上記エチレン単独重合体(Z-PE(5))を 75 重

[0049]

[Working Example 3]

55 parts by weight other than using Z-PE (3), polyethylene resin composition was manufactured to similar to Working Example 1. Z-PE (1) in place of 70 parts by weight , above-mentioned ethylene-propylene copolymer 45 parts by weight to use M-PE (1), at same time, ethylene *1- butene copolymer In Working Example 1, ethylene *1- hexene copolymer

[0050]

Below, making use of this polyethylene resin composition , to similar to Working Example 1, powder which possesses particle diameter of 30 mesh or less was manufactured, rotational molding wasdone, molded article was acquired.

You took test piece from molded article which it acquires, followed tensile test , Olsen stiffness test, Izod impact test and environment stress cracking test to above-mentioned method and did.

Result is shown in Table 1 .

[0051]

[Working Example 4]

70 parts by weight other than using Z-PE (4), polyethylene resin composition was manufactured to similar to Working Example 1. Z-PE (1) in place of 70 parts by weight , above-mentioned ethylene-propylene copolymer 30 parts by weight to use M-PE (2), at same time, ethylene *1- butene copolymer M-PE (1) in place of 30 parts by weight , above-mentioned ethylene *1- hexene copolymer In Working Example 1, ethylene *1- hexene copolymer

[0052]

Below, making use of this polyethylene resin composition , to similar to Working Example 1, powder which possesses particle diameter of 30 mesh or less was manufactured, rotational molding wasdone, molded article was acquired.

You took test piece from molded article which it acquires, followed tensile test , Olsen stiffness test, Izod impact test and environment stress cracking test to above-mentioned method and did.

Result is shown in Table 1 .

[0053]

[Working Example 5]

75 parts by weight other than using Z-PE (5), polyethylene resin composition was manufactured to similar to Working Example 1. Z-PE (1) in place of 70 parts by weight , above-mentioned ethylene homopolymer 25 parts by weight

量部用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

[0054]

以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例 1 と同様にして、30 メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。

得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイソット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。

その結果を第 1 表に示す。

[0055]

【実施例 6】

まず、一の重合器において、ジルコニウムを含むメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと 1-ヘキセンとを共重合して、密度(ASTM D 1505)が 0.904g/cm³、MFR(ASTM D 1238,190 deg C, 2.16kg 荷重)が 1g/10 分であるエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(3))を調製した。

[0056]

続いて、このエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(3))を、上記重合器と直列に結合した他の重合器に導いた後、この他の重合器において、ジルコニウムを含むメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、さらにエチレンと 1-ヘキセンとを共重合して、密度(ASTM D 1505)が 0.957g/cm³、MFR(ASTM D 1238,190 deg C, 2.16kg 荷重)が 8.8g/10 分であるエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(4))を調製し、密度(ASTM D 1505)が 0.940g/cm³、MFR(ASTM D 1238,190 deg C, 2.16kg 荷重)が 3.9g/10 分のポリエチレン樹脂組成物を得た。

この組成物におけるエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(3))とエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(4))との重量比は、30/70 であった。

[0057]

以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例 1 と同様にして、30 メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。

得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイソット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なつた。

to use M-PE (1), at same time, ethylene *1- butene copolymer In Working Example 1, ethylene *1- hexene copolymer

[0054]

Below, making use of this polyethylene resin composition , to similar to Working Example 1, powder which possesses particle diameter of 30 mesh or less was manufactured, rotational molding wasdone, molded article was acquired.

You took test piece from molded article which it acquires, followed tensile test , Olsen stiffness test, Izod impact test and environment stress cracking test to above-mentioned method and did.

Result is shown in Table 1 .

[0055]

[Working Example 6]

M-PE (3) was manufactured. First, under existing of catalyst for metallocene type olefin polymerization which includes the zirconium in one polymerization vessel , copolymerizing 1 -hexene with ethylene , density (ASTM D 1505) ethylene *1- hexene copolymer where 0.904 g/cm ³, MFR (ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg load) are 1 g/10 min

[0056]

M-PE (4) was manufactured, density (ASTM D 1505) 0.940 g/cm ³, MFR (ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg load) acquired polyethylene resin composition of 3.9 g/10 min . Under existing of catalyst for metallocene type olefin polymerization which includes zirconium the M-PE (3), after leading to above-mentioned polymerization vessel and other polymerization vessel which is connected to linear array , in this other polymerization vessel ,furthermore copolymerizing 1 -hexene with ethylene , density (ASTM D 1505) the ethylene *1- hexene copolymer where 0.957 g/cm ³, MFR (ASTM D 1238, 190 deg C, 2.16kg load) are 8.8 g/10 min Consequently, this ethylene *1- hexene copolymer

M-PE (4) with weight ratio was 30/70. M-PE (3) with ethylene *1- hexene copolymer ethylene *1- hexene copolymer in this composition

[0057]

Below, making use of this polyethylene resin composition , to similar to Working Example 1, powder which possesses particle diameter of 30 mesh or less was manufactured, rotational molding wasdone, molded article was acquired.

You took test piece from molded article which it acquires, followed tensile test , Olsen stiffness test, Izod impact test and environment stress cracking test to above-mentioned method

た。

その結果を第1表に示す。

【0058】

【比較例1】

実施例1において、実施例1で得られたポリエチレン樹脂組成物の代わりに、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(Z-PE(6))用いた以外は、実施例1と同様にして、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。

【0059】

得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイソット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。

その結果を第1表に示す。

【0060】

【表1】

and did.

Result is shown in Table 1.

【0058】

【Comparative Example 1】

Z-PE (6) other than using, powder which possesses particle diameter of 30 mesh or less to similar to Working Example 1, was manufactured, rotational molding was done, molded article was acquired. In Working Example 1, in place of polyethylene resin composition which is acquired with Working Example 1, ethylene *4-methyl-1-pentene copolymer

【0059】

You took test piece from molded article which it acquires, followed tensile test, Olsen stiffness test, Izod impact test and environment stress cracking test to above-mentioned method and did.

Result is shown in Table 1.

【0060】

[Table 1]

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
エチレン・α-オレフィン共重合体(A) 密 度 (g/cm ³)	0.905	0.905	0.905	0.905	0.905	0.904	—
MFR (g/10分)	1	1	1	4	1	1	—
エチレン単独重合体またはエチレン・ α-オレフィン共重合体(B) 密 度 (g/cm ³)	0.957	0.966	0.970	0.965	0.968	0.957	—
MFR (g/10分)	8.3	12.5	16	11	5.2	8.8	—
樹脂組成物中の(A)/(B)(重量比)	30/70	40/60	45/55	30/70	25/75	30/70	—
樹脂組成物または樹脂の物性 密 度 (g/cm ³)	0.940	0.940	0.940	0.945	0.951	0.940	0.944
MFR (g/10分)	3.6	3.2	3.2	7.8	3.4	3.9	7.1
回転成形体の物性 引張特性 降伏点応力 (MPa)	17	19	19	19	22	17	18
破断点抗張力 (MPa)	32	30	33	28	28	33	26
破断点伸び (%)	850	750	760	900	820	890	760
オルゼン剛性 (MPa)	420	480	420	490	680	420	500
アイソット衝撃強度 (J/m)	>690	NB	>690	83	>690	>690	45
ESCR (h r)	>600	>600	>600	93	>600	>600	16

(註1) 実施例1～5の樹脂組成物：成分(A)と成分(B)とのマルトブレンド物。

(註2) 実施例6の樹脂組成物：成分(A)の調製と成分(B)の調製を連続して行なうことにより得られた樹脂組成物。

(註3) 表中のNB：衝撃試験で試験片が破壊しなかったことを示す。